

Practitioner's Docket No.: 789_129

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of: Hiroshi KURACHI, Yuichi SASAKI and Takeya MIYASHITA

Ser. No.: 10/807,859

Filed: March 24, 2004

Conf. No.: Not Assigned

For: GAS SENSOR



Group Art Unit: Not Assigned

Examiner: Not Assigned

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail addressed to **Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450** on April 9, 2004.


Gina M. Husak

SUBMISSION OF CERTIFIED COPIES OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

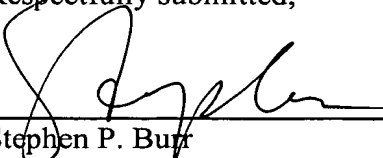
The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following foreign country was requested by applicants on March 24, 2004 for the above-identified application:

<u>Country</u>	<u>Application Number</u>	<u>Filing Date</u>
Japan	2003-096625	March 31, 2003
Japan	2004-072027	March 15, 2004

In support of this claim, certified copies of the Japanese Applications are enclosed herewith.

Respectfully submitted,

April 9, 2004
Date


Stephen P. Burr
Reg. No. 32,970

SPB/gmh

BURR & BROWN
P.O. Box 7068
Syracuse, NY 13261-7068

Customer No.: 25191
Telephone: (315) 233-8300
Facsimile: (315) 233-8320

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 6 6 2 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 9 6 6 2 5]

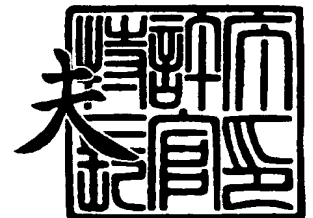
出 願 人 日 本 碍 子 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):



2 0 0 4 年 3 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 7 4 6 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 PCK17258GA

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 27/407
G01N 27/419

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 倉知 寛

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 佐々木 雄一

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 宮下 武也

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077665

【弁理士】

【氏名又は名称】 千葉 剛宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100116676

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮寺 利幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001834

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9724024

【包括委任状番号】 0206306

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】**

ガスセンサ

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

先端部にガス導入孔を有するセンサ素子を具備し、

前記センサ素子は、前記ガス導入孔から第 1 拡散律速部を介して被測定ガスが導入される第 1 空間と、前記第 1 空間に導入された前記被測定ガス中の酸素分圧を所定の値に制御する主ポンプ手段と、前記第 1 空間から第 2 拡散律速部を介して前記被測定ガスが導入される第 2 空間と、前記第 2 空間に導入された前記被測定ガス中の酸素分圧を所定の値に制御する補助ポンプ手段と、前記第 2 空間から第 3 拡散律速部を介して導入された前記被測定ガス中の NO_x 成分を還元又は分解し、その際に発生する酸素を汲み出し、該酸素の汲み出しによる電流を検出する測定用ポンプ手段とを有し、前記検出された電流の値から前記被測定ガス中に存在する NO_x 濃度を求めるようにしたガスセンサにおいて、

前記センサ素子の先端部の横幅を W_e とし、前記ガス導入孔の横幅を W_c としたとき、

$$30\% \leq (W_c / W_e) < 70\%$$

を満足することを特徴とするガスセンサ。

【請求項 2】

請求項 1 記載のガスセンサにおいて、

前記センサ素子は、少なくとも前記第 1 空間及び前記第 2 空間を所定の温度に維持するヒータを有し、

前記ヒータの先端における前記センサ素子の上面への投影位置から前記センサ素子の先端までの距離を L_a としたとき、

$$20\% < (L_a / W_e) < 50\%$$

を満足することを特徴とするガスセンサ。

【請求項 3】

請求項 2 記載のガスセンサにおいて、

前記ヒータの先端における前記センサ素子の上面への投影位置と、前記第 1 空間の始端における前記センサ素子の上面への投影位置とがほぼ一致していることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のガスセンサにおいて、

前記第 1 拡散律速部と前記第 2 拡散律速部は、それぞれ前記センサ素子に設けられたスリットにて構成されていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のガスセンサにおいて、

前記センサ素子は、前記ガス導入孔から前記第 1 拡散律速部の間に第 4 拡散律速部を有し、

前記ガス導入孔から前記第 4 拡散律速部までの空間が目詰まり防止用空間として機能し、

前記第 4 拡散律速部と前記第 1 拡散律速部との間の空間が緩衝空間として機能することを特徴とするガスセンサ。

【請求項 6】

請求項 5 記載のガスセンサにおいて、

前記第 4 拡散律速部は、前記センサ素子に設けられたスリットにて構成されていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 7】

請求項 6 記載のガスセンサにおいて、

前記目詰まり防止用空間の横幅と、前記緩衝空間の横幅と、前記第 1 拡散律速部を構成するスリットの横幅と、前記第 4 拡散律速部を構成するスリットの横幅とがほぼ同じであることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 8】

請求項 7 記載のガスセンサにおいて、

前記ガス導入孔の横幅と前記目詰まり防止用空間の横幅とがほぼ同じであることを特徴とするガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】**【発明の属する技術分野】**

本発明は、ガスセンサに関し、例えば車両の排出ガスや大気中に含まれるNO_xを測定するのに好適なガスセンサに関する。

【0002】**【従来の技術】**

燃焼ガス等の被測定ガス中のNO_xを測定する方法として、例えば特許文献1に示すように、外部空間に連通した第1空間と、該第1空間に連通した第2空間とを有し、第1空間に設けられたポンプセルで酸素濃度を調整し、第2空間に設けられた分解ポンプセルでNO_xを分解し、該分解ポンプセルに流れるポンプ電流からNO_x濃度を測定する方法がある。

【0003】

また、特許文献2には、酸素濃度が急変した場合でも第2空間内の酸素濃度が一定に制御されるように、第2空間に補助ポンプセルを設けたガスセンサが開示されている。

【0004】

更に、従来では、例えば特許文献3に示すように、被測定ガス中に発生する排気圧の脈動の影響を回避して、検出電極での測定精度を向上させたガスセンサも開示されている。

【0005】**【特許文献1】**

特開平8-271476号公報（図2）

【特許文献2】

特開平9-113484号公報（図1）

【特許文献3】

特開平11-237362号公報（図1）

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上述したガスセンサにおいて、センサ素子内の空間を調整すること

により、センサ素子に発生する応力を緩和し、クラックなどの発生を抑制して、信頼性の向上を図ることができるガスセンサを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明に係るガスセンサは、先端部にガス導入孔を有するセンサ素子を具備し、前記センサ素子は、前記ガス導入孔から第1拡散律速部を介して被測定ガスが導入される第1空間と、前記第1空間に導入された前記被測定ガス中の酸素分圧を所定の値に制御する主ポンプ手段と、前記第1空間から第2拡散律速部を介して前記被測定ガスが導入される第2空間と、前記第2空間に導入された前記被測定ガス中の酸素分圧を所定の値に制御する補助ポンプ手段と、前記第2空間から第3拡散律速部を介して導入された前記被測定ガス中の NO_x 成分を還元又は分解し、その際に発生する酸素を汲み出し、該酸素の汲み出しによる電流を検出する測定用ポンプ手段とを有し、前記検出された電流の値から前記被測定ガス中に存在する NO_x 濃度を求めるようにしたガスセンサにおいて、前記センサ素子の先端部の横幅を W_e とし、前記ガス導入孔の横幅を W_c としたとき、

$$30\% \leq (W_c / W_e) < 70\%$$

を満足することを特徴とする。

【0008】

一般に、ガスセンサは、検出精度を向上させるために、例えばヒータにてセンサ素子を所定の温度に維持するようにしている。この状態で、任意の温度の被測定ガスが導入されると、その温度変化による熱応力がセンサ素子自体に生じることになる。特に、ガス導入孔付近においては、空間が形成されていることから、機械的強度が低く、しかも、応力が集中しやすい構造となっている。

【0009】

従って、急激な温度変化などが発生すると、応力が集中している部分を基点としてクラックが入るおそれがある。

【0010】

しかし、本発明においては、前記センサ素子の先端部の横幅 W_e と、前記ガス導入孔の横幅 W_c との比 (W_c / W_e) を30%以上、70%未満としたため、

ガス導入孔付近での機械的強度が高くなり、発生する熱応力も低減することとなる。

【0011】

その結果、センサ素子に発生する応力を緩和することができ、センサ素子へのクラックなどの発生を抑制することができる。これは、ガスセンサの信頼性の向上につながる。

【0012】

なお、前記比 (W_c/W_e) が小さすぎると、ガス導入孔付近の機械的強度が低下し、クラックが入りやすくなるという不都合があり、前記比 (W_c/W_e) が大きすぎると、ガスセンサとしての機能を果たさないという不都合がある。

【0013】

そして、前記構成において、前記センサ素子が、少なくとも前記第1空間及び前記第2空間を所定の温度に維持するヒータを有する場合に、前記ヒータの先端における前記センサ素子の上面への投影位置から前記センサ素子の先端までの距離を L_a としたとき、

$$20\% < (L_a/W_e) < 50\%$$

を満足することが好ましい。

【0014】

これにより、ヒータによる熱がガス導入孔付近まで伝わりにくくなり、被測定ガスの導入に伴う急激な温度変化はほとんど発生しなくなる。その結果、センサ素子に発生する応力を更に緩和することができ、ガスセンサの信頼性をより向上させることができる。

【0015】

ところで、第1空間に導入された被測定ガスの酸素分圧を所定レベルまで制御する場合、第1空間の容積が大きければそれだけ効率よく、しかも、大容量の被測定ガスの酸素分圧を所定レベルに制御することが可能となる。

【0016】

そこで、第1空間の容積を大きくするために、まず、第1空間の幅を大きくすることが考えられるが、この場合、ガスセンサの小型化のためにセンサ素子の横

幅が規制されていれば、第1空間を区画する側壁の機械的強度が低くなり、該側壁にてクラックが発生するという懸念がある。

【0017】

また、第1空間の長さを大きくする手法も考えられるが、第1空間の始端をガス導入孔に近づけると、ガス導入孔付近の機械的強度が低くなり、ガス導入孔付近での応力の低減が期待できない。

【0018】

従って、前記ヒータの先端における前記センサ素子の上面への投影位置と、前記第1空間の始端における前記センサ素子の上面への投影位置とがほぼ一致していることが好ましい。

【0019】

これにより、ガス導入孔付近の応力低減を実現できると共に、第1空間の容積の拡大も実現させることができる。

【0020】

そして、前記構成において、前記第1拡散律速部と前記第2拡散律速部は、それぞれ前記センサ素子に設けられたスリットにて構成するようにしてもよい。

【0021】

また、前記センサ素子は、前記ガス導入孔から前記第1拡散律速部の間に第4拡散律速部を有し、前記ガス導入孔から前記第4拡散律速部までの空間を目詰まり防止用空間として機能させ、前記第4拡散律速部と前記第1拡散律速部との間の空間を緩衝空間として機能させるようにしてもよい。

【0022】

これにより、例えば排気圧の脈動によってガス導入孔を通じて酸素がセンサ素子内に急激に入り込むことになるが、この急激に導入された酸素は、直接第1空間には入り込まずに、その前段の緩衝空間に入り込むことになる。つまり、排気圧の脈動による酸素濃度の急激な変化は、緩衝空間によって打ち消され、第1空間に対する排気圧の脈動の影響はほとんど無視できる程度となる。

【0023】

しかも、目詰まり防止用空間の存在により、被測定ガス中に混在する粒子物（

スート、オイル燃焼物等) によって緩衝空間の入り口付近にて目詰まりを起こすということが回避される。

【0024】

なお、前記第4拡散律速部は、前記センサ素子に設けられたスリットにて構成することができる。

【0025】

また、前記目詰まり防止用空間の横幅と、前記緩衝空間の横幅と、前記第1拡散律速部を構成するスリットの横幅と、前記第4拡散律速部を構成するスリットの横幅とがほぼ同じであることが好ましい。もちろん、前記ガス導入孔の横幅と前記目詰まり防止用空間の横幅とをほぼ同じにしてもよい。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係るガスセンサの実施の形態例を図1～図17を参照しながら説明する。

【0027】

第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aは、図1に示すように、ZrO₂等の酸素イオン導伝性の固体電解質を用いたセラミックスによりなる例えば6枚の固体電解質層が積層されて構成されたセンサ素子12を有する。

【0028】

センサ素子12は、その先端部に、例えば横長で、かつ、所定の開口面積を有するスリット形状のガス導入孔28を有する。

【0029】

また、このセンサ素子12は、ガス導入孔28から第1拡散律速部30を介して被測定ガスが導入される第1空間20と、該第1空間20から第2拡散律速部32を介して前記被測定ガスが導入される第2空間22と、NO_x測定の基準となる基準ガス、例えば大気が入る空間（基準ガス導入空間18）とを有する。

【0030】

また、センサ素子12は、第1空間20に導入された被測定ガス中の酸素分圧

を所定の値に制御する主ポンプ手段44と、第1空間20内の酸素分圧を検出する第1検出手段50と、第2空間22に導入された被測定ガス中の酸素分圧を所定の値に制御する補助ポンプ手段62と、第2空間22内の酸素分圧を検出する第2検出手段66と、第2空間22から第3拡散律速部72を介して導入された被測定ガス中の NO_x 成分を還元又は分解し、その際に発生する酸素を汲み出し、該酸素の汲み出しによる電流を検出する測定用ポンプ手段74とを有する。

【0031】

このガスセンサ10Aは、測定用ポンプ手段74にて検出された電流の値から前記被測定ガス中に存在する NO_x 濃度を求めるようにしている。

【0032】

また、このセンサ素子12は、ガス導入孔28から第1拡散律速部30の間に第4拡散律速部34を有し、ガス導入孔28から第4拡散律速部34までの空間が目詰まり防止用空間26として機能し、第4拡散律速部34と第1拡散律速部30との間の空間が緩衝空間24として機能するようになっている。

【0033】

ここで、第1拡散律速部30、第2拡散律速部32及び第4の拡散律速部34は、緩衝空間24、第1空間20及び第2空間22にそれぞれ導入される被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与するものである。これら第1拡散律速部30、第2拡散律速部32及び第4拡散律速部34は、それぞれ横長で、かつ、ガス導入孔28の開口面積よりも狭い開口面積を有するスリット形状とされている。

【0034】

第2空間22内に設けられた第3拡散律速部72は、測定用ポンプ手段74の後述する検出電極70を被覆するように形成された例えば多孔質のアルミナ膜にて構成されている。

【0035】

なお、第2拡散律速部32のスリット内に、 ZrO_2 等からなる多孔質体を充填、配置して、第2拡散律速部32の拡散抵抗が第1拡散律速部30の拡散抵抗よりも大きくなるようにしてもよい。第2拡散律速部32の拡散抵抗は第1拡散律速部30の拡散抵抗よりも大きい方が好ましいが、小さくても問題はない。

【0036】

主ポンプ手段44は、第1空間20内に形成された例えば多孔質サーメット電極からなる内側ポンプ電極40と、第1空間20の外側に形成された例えば多孔質サーメット電極からなる外側ポンプ電極42と、これら両電極40及び42間に挟まれた固体電解質層とを有する。

【0037】

この主ポンプ手段44の内側ポンプ電極40と外側ポンプ電極42間に、外部の可変電源46を通じて所望の制御電圧（ポンプ電圧） V_{p0} を印加して、外側ポンプ電極42と内側ポンプ電極40間に正方向あるいは負方向にポンプ電流 I_{p0} を流すことにより、第1空間20内の酸素を外部に汲み出し、あるいは外部の酸素を第1空間20内に汲み入れることができる。

【0038】

第1検出手段50は、基準ガス導入空間18内に形成された基準電極48と、第1空間20内に形成された内側ポンプ電極40と、これら両電極48及び40間に挟まれた固体電解質層とを有する。

【0039】

この第1検出手段50は、第1空間20と基準ガス導入空間18の基準ガス（大気）の酸素濃度差に基づいて、内側ポンプ電極40と基準電極48との間に発生する起電力を通じて、第1空間20内の酸素分圧を検出できるようになっている。

【0040】

検出された酸素分圧値は可変電源46をフィードバック制御するために使用され、具体的には、第1空間20内の酸素分圧が、次の第2空間22において酸素分圧の制御を行い得るのに十分な低い所定の値となるように、主ポンプ用のフィードバック制御系52を通じて主ポンプ手段44のポンプ動作が制御される。

【0041】

このフィードバック制御系52は、内側ポンプ電極40の電位と基準電極48の電位の差（検出電圧 V_0 ）が、所定の電圧レベルとなるように、外側ポンプ電極42と内側ポンプ電極40間のポンプ電圧 V_{p0} をフィードバック制御する。

【0042】

従って、主ポンプ手段44は、第1空間20に導入された被測定ガスのうち、酸素を前記ポンプ電圧 V_{p0} のレベルに応じた量ほど汲み出す、あるいは汲み入れる。そして、前記一連の動作が繰り返されることによって、第1空間20における酸素濃度は、所定レベルにフィードバック制御されることになる。

【0043】

補助ポンプ手段62は、第2空間22内に形成された例えば多孔質サーメット電極からなる補助ポンプ電極60と、第1空間20の外側に形成された前記外側ポンプ電極42と、これら両電極60及び42間に挟まれた固体電解質層とを有する。

【0044】

補助ポンプ手段62の外側ポンプ電極42と補助ポンプ電極60間に、外部の補助可変電源64を通じて所望の補助制御電圧 V_{p1} を印加することにより、第2空間22内の酸素を外部に汲み出す、あるいは外部の酸素を第2空間22内に汲み入れるようになっている。

【0045】

第2検出手段66は、基準ガス導入空間18内に形成された前記基準電極48と、第2空間22内に形成された補助ポンプ電極60と、これら両電極48及び60間に挟まれた固体電解質層とを有する。

【0046】

この第2検出手段66は、第2空間22内の雰囲気と基準ガス導入空間18内の基準ガス（大気）との酸素濃度差に基づいて補助ポンプ電極60と基準電極48との間に発生する起電力を通じて、前記第2空間22内の酸素分圧を検出できるようになっている。

【0047】

検出された酸素分圧値は補助可変電源64をフィードバック制御するために使用され、具体的には、第2空間22内の酸素分圧が、実質的に被測定ガス成分（ NO_x ）が還元又は分解され得ない状況下で、かつ目的成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値となるように補助フィードバック制御系68を通じて

補助ポンプ手段 62 のポンプ動作が制御される。

【0048】

この補助フィードバック制御系 68 は、補助ポンプ電極 60 の電位と基準電極 48 の電位の差（補助検出電圧 V_1 ）が、所定の電圧レベルとなるように、外側ポンプ電極 42 と補助ポンプ電極 60 間の電圧（補助制御電圧） V_{p1} をフィードバック制御する。

【0049】

従って、補助ポンプ手段 62 は、第 2 空間 22 に導入された被測定ガスのうち、酸素を前記補助制御電圧 V_{p1} のレベルに応じた量ほど汲み出す、あるいは汲み入れる。そして、前記一連の動作が繰り返されることによって、第 2 空間 22 における酸素濃度は、所定レベルにフィードバック制御されることになる。

【0050】

この場合、第 1 空間 20 における主ポンプ手段 44 の働きにより、この第 2 空間 22 内に導入される酸素の量の変化は、被測定ガスの変化よりも大幅に縮小されるため、第 2 空間 22 における酸素分圧は精度よく一定に制御される。

【0051】

測定用ポンプ手段 74 は、第 3 拡散律速部 72 にて覆われた例えば多孔質サーメット電極からなる検出電極 70 と、基準ガス導入空間 18 内に形成された前記基準電極 48 と、これら両電極 70 及び 48 間に挟まれた固体電解質層とを有する。

【0052】

検出電極 70 は、被測定ガス成分たる NO_x を還元し得る金属である Rh と Pt の合金とセラミックスとしてのジルコニアからなる多孔質サーメットにて構成され、これによって、第 2 空間 22 内に存在する NO_x を還元する NO_x 還元触媒として機能するほか、基準電極 48 との間に、直流電源（定電圧電源）76 を通じて一定電圧 V_{p2} が印加されることによって、第 2 空間 22 内の酸素を基準ガス導入空間 18 に汲み出せるようになっている。この測定用ポンプ手段 74 のポンプ動作によって流れるポンプ電流 I_{p2} は、電流計によって検出されるようになっている。

【0053】

定電圧電源 76 は、第 3 拡散律速部 72 により制限された NO_x の流入下において、測定用ポンプ手段 74 で分解時に生成した酸素のポンピングに対して限界電流を与える大きさの電圧を印加できるようになっている。

【0054】

更に、このセンサ素子 12 においては、その下部に、外部からの給電によって発熱するヒータ 80 が埋設されている。このヒータ 80 は、酸素イオンの伝導性を高めるために設けられるもので、該ヒータ 80 の上下面には、センサ素子 12 との電氣的絶縁を得るために、アルミナ等のセラミック層 82 が形成されている。

【0055】

ヒータ 80 は、図 1 に示すように、第 1 空間 20 から第 2 空間 22 の全体にわたって配設され、更にヒータ 80 に接続されたヒータ出力コントローラ 84 による制御によって、少なくとも第 1 空間 20 及び第 2 空間 22 がそれぞれ所定の温度に加熱され、併せて主ポンプ手段 44、第 1 検出手段 50、補助ポンプ手段 62、第 2 検出手段 66 及び測定用ポンプ手段 74 も所定の温度に加熱、保持されるようになっている。この場合、ヒータ 80 の正側リード線はヒータ出力コントローラ 84 を通じてヒータ電源 86 に接続され、ヒータ 80 の負側リード線は接地 (GND) とされている。

【0056】

そして、このセンサ素子 12 においては、主ポンプ手段 44 の外側ポンプ電極 42 がヒータ 80 の正側リード線に接続されて構成される。

【0057】

次に、このガスセンサ 10A の動作について説明する。まず、センサ素子 12 の先端部側が外部空間 (排気管内など) に配置され、これによって、排気管などを流通する被測定ガスは、ガス導入孔 28、目詰まり防止用空間 26、第 4 拡散律速部 34、緩衝空間 24 及び第 1 拡散律速部 30 を通じて第 1 空間 20 に導入される。

【0058】

この第1空間20に導入された被測定ガスは、主ポンプ手段44の外側ポンプ電極42及び内側ポンプ電極40間に所定のポンプ電圧 V_{p0} が印加されることによって引き起こされる酸素のポンピング作用により、その酸素分圧が所定の値、例えば 10^{-7} atmとなるように制御される。この制御は、フィードバック制御系52を通じて行われる。

【0059】

なお、第1拡散律速部30は、主ポンプ手段44にポンプ電圧 V_{p0} を印加した際に、被測定ガス中の酸素が測定空間（第1空間20）に拡散流入する量を絞り込んで、主ポンプ手段44に流れる電流を抑制する働きをしている。

【0060】

また、第1空間20内は、外部の被測定ガスによる加熱、更にはヒータ80による加熱環境下においても、内側ポンプ電極40にて雰囲気中のNOが還元されない酸素分圧の状態、例えば $NO \rightarrow 1/2 N_2 + 1/2 O_2$ の反応が起こらない酸素分圧の状態となっている。これは、第1空間20内において、被測定ガス中のNOが還元されると、後段の第2空間22内での NO_x の正確な測定ができなくなるからであり、この意味において、第1空間20内において、NOの還元に関与する成分（ここでは、内側ポンプ電極40の金属成分）にてNOが還元され得ない状況を形成することが好ましい。これには、内側ポンプ電極40にNO還元性の低い材料、例えばAuとPtの合金を用いることで達成される。

【0061】

そして、第1空間20内の被測定ガスは、第2拡散律速部32を通じて第2空間22に導入される。この第2空間22に導入された被測定ガスは、補助ポンプ手段62の外側ポンプ電極42と補助ポンプ電極60との間に補助制御電圧 V_{p1} が印加されることによって引き起こされる酸素のポンピング作用により、その酸素分圧が一定の低い酸素分圧値となるように微調整される。

【0062】

第2拡散律速部32は、第1拡散律速部30と同様に、補助ポンプ手段62に補助制御電圧 V_{p1} を印加した際に、被測定ガス中の酸素が測定空間（第2空間22）に拡散流入する量を絞り込んで、補助ポンプ手段62に流れるポンプ電流

I p 1 を抑制する働きをしている。

【0063】

また、第2空間22内においても、第1空間20内と同様に、外部の被測定ガスによる加熱やヒータ80による加熱環境下において、補助ポンプ電極60によって、雰囲気中のNOが還元されない酸素分圧の状態となっている。このため、補助ポンプ電極60においても、内側ポンプ電極40と同様に、測定ガス中のNO成分に対する還元能力を弱めた、あるいは還元能力のない材料を用いることが好ましい。

【0064】

そして、上述のようにして第2空間22内において酸素分圧が制御された被測定ガスは、第3拡散律速部72を通じて検出電極70に導かれることになる。

【0065】

なお、このセンサ素子12においては、第2空間22に対して、その内部の雰囲気の酸素分圧を常に一定の低い酸素分圧値となるように、補助ポンプ手段62を設けるようにしているため、第1空間20から第2空間22に導入される雰囲気の酸素分圧が被測定ガスの酸素濃度に応じて変化しても、補助ポンプ手段62のポンプ動作によって、第2空間22内の雰囲気の酸素分圧を常に一定の低い値とすることができ、その結果、NO_xの測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御することができる。

【0066】

検出電極70に導入された被測定ガスのNO_xは、該検出電極70の周りにおいて還元又は分解されて、例えば $\text{NO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$ の反応が引き起こされる。このとき、測定用ポンプ手段74の検出電極70と基準電極48との間には、酸素が第2空間22から基準ガス導入空間18側に汲み出されるように、所定の電圧V_{p2}、例えば400mVが印加される。

【0067】

従って、測定用ポンプ手段74に流れるポンプ電流I_{p2}は、第2空間22内の酸素濃度、即ち、第2空間22内の酸素濃度と検出電極70にてNO_xが還元又は分解されて発生した酸素濃度との和に比例した値となる。

【0068】

この場合、第2空間22内の酸素濃度は、補助ポンプ手段62にて一定に制御されていることから、測定用ポンプ手段74に流れるポンプ電流 I_{p2} は、 NO_x の濃度に比例することになる。また、この NO_x の濃度は、第3拡散律速部72に制限される NO_x の拡散量に対応していることから、被測定ガスの酸素濃度が大きく変化したとしても、測定用ポンプ手段74から電流計を通じて正確に NO_x の濃度を測定することが可能となる。

【0069】

このことから、測定用ポンプ手段74におけるポンプ電流値 I_{p2} は、ほとんどが NO_x が還元又は分解された量を表し、そのため、被測定ガス中の酸素濃度に依存するようなこともない。

【0070】

ところで、このセンサ素子12においては、排気管などの排気圧の脈動によって、ガス導入孔28を通じて酸素がセンサ素子12内に急激に入り込むことになるが、この排気管などからの酸素は、直接第1空間20に入り込まずに、その前段の緩衝空間24に入り込むことになる。つまり、排気圧の脈動による酸素濃度の急激な変化は、緩衝空間24によって打ち消され、第1空間20に対する排気圧の脈動の影響はほとんど無視できる程度となる。

【0071】

その結果、第1空間20における主ポンプ手段44による酸素ポンピング量と被測定ガス中の酸素濃度との相関性がよくなり、測定用ポンプ手段74での測定精度の向上が図られることになると同時に、第1検出手段50を例えば空燃比を求めるためのセンサとして兼用させることが可能となる。

【0072】

この場合、主ポンプ手段44のポンプ電流 I_{p0} を通じて空燃比のリーンとリッチを検出することができ、外側ポンプ電極42と基準電極48間の電圧 V_3 を通じて空燃比のストイキを検出することができる。

【0073】

また、ガス導入孔28と第4拡散律速部34との間に目詰まり防止用空間26

を設けるようにしたので、排気管などの被測定ガス中に発生する粒子物（スート、オイル燃焼物等）が緩衝空間 24 の入口付近にて詰まるということを回避することができ、測定用ポンプ手段 74 での高精度な NO_x 成分の測定を実現させることができる。

【0074】

そして、この第 1 の実施の形態に係るガスセンサ 10 A においては、図 2 に示すように、センサ素子 12 の先端部の横幅を W_e とし、ガス導入孔 28 の横幅を W_c としたとき、

$$30\% \leq (W_c / W_e) < 70\%$$

を満足し、かつ、第 1 空間 20 の幅を W_1 、第 2 の空間 22 の幅を W_2 としたとき、

$$W_2 < W_c < W_1$$

を満足するように設定する。

【0075】

一般に、ガスセンサは、検出精度を向上させるために、例えばヒータ 80 にてセンサ素子 12 を所定の温度に維持するようにしている。この状態で、任意の温度の被測定ガスが導入されると、その温度変化による熱応力がセンサ素子 12 自体に生じることになる。特に、ガス導入孔 28 付近においては、空間が形成されていることから、機械的強度が低く、しかも、応力が集中しやすい構造となっている。

【0076】

従って、急激な温度変化などが発生すると、応力が集中している部分を基点としてクラックが入るおそれがある。

【0077】

しかし、このガスセンサ 10 A においては、センサ素子 12 の先端部の横幅 W_e と、ガス導入孔 28 の横幅 W_c との比 (W_c / W_e) を 30% 以上、70% 未満としたため、ガス導入孔 28 付近での機械的強度が高くなり、発生する熱応力も低減することとなる。

【0078】

その結果、センサ素子 12 に発生する応力を緩和することができ、センサ素子 12 へのクラックなどの発生を抑制することができる。これは、ガスセンサ 10 A の信頼性の向上につながる。

【0079】

なお、前記比 (W_c/W_e) が小さすぎると、ガス導入孔 28 付近の機械的強度が低下し、クラックが入りやすくなるという不都合があり、前記比 (W_c/W_e) が大きすぎると、ガスセンサ 10 A としての機能を果たさないという不都合がある。

【0080】

ここで、第 1 の実験例を示す。この第 1 の実験例は、比較例 1、実施例 1 及び実施例 2 について、それぞれ 3 つのポイント P 1、P 2 及び P 3 での時間経過に対する熱ストレスを測定したものである。この実験例は、流速のない無風下において測定を行った。

【0081】

3 つのポイント P 1、P 2 及び P 3 の具体的な場所を図 3 に模式的に示す。ポイント P 1 は、センサ素子 12 の下部における側端部のうち、第 1 空間 20 に対応した位置であり、ポイント P 2 は、センサ素子 12 の上部のうち、第 1 空間 20 に対応した部分の中央部であり、ポイント P 3 は、ガス導入孔 28 の側壁部分である。

【0082】

比較例 1 は、図 4 に示すように、センサ素子 12 の先端部の横幅 W_e とガス導入孔 28 の横幅 W_c との比 (W_c/W_e) を 70% とした場合を示す。実施例 1 は、図 5 に示すように、前記比 (W_c/W_e) を 60% とした場合を示し、実施例 2 は、図 6 に示すように、前記比 (W_c/W_e) を 50% とした場合を示す。

【0083】

測定結果を図 7～図 9 に示す。図 7、図 8 及び図 9 は、それぞれポイント P 1、ポイント P 2 及びポイント P 3 における時間経過に対する熱ストレスを測定した結果であり、これらの図 7～図 9 において、比較例 1 の特性を△のプロットで示し、実施例 1 の特性を○のプロットで示し、実施例 2 の特性を●のプロットで

示す。

【0084】

測定結果から、ポイントP1での熱ストレスは、図7に示すように、比較例1、実施例1及び実施例2にはほとんど違いはなかった。ポイントP2での熱ストレスは、図8に示すように、比較例1と比して実施例1がやや低く、実施例2は実施例1よりも少し低い程度であり、ピーク値で比較すると、比較例1は120 MPa、実施例1は110 MPa、実施例2は100 MPaであった。

【0085】

ポイントP3では熱ストレスの違いが明瞭に現れており、図9に示すように、全体的に、実施例2が低く、次いで実施例1であり、比較例1が最も高くなっている。ピーク値で比較すると、比較例1は約140 MPa、実施例1は約120 MPa、実施例2は約90 MPaであり、実施例2のピーク値は比較例1と比して50 MPaも低くなっている。

【0086】

次に、上述の第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aのいくつかの変形例について図10A～図12Bを参照しながら説明する。

【0087】

まず、第1の変形例に係るガスセンサ10Aaは、図10A及び図10Bに示すように、上述した第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aとほぼ同様の構成を有するが、以下の点で異なる。

【0088】

即ち、センサ素子12の先端部の横幅 W_e とガス導入孔28の横幅 W_c の比(W_c/W_e)が、

$$30\% \leq (W_c/W_e) < 70\%$$

を満足し、かつ、ガス導入孔28の横幅 W_c 、第1空間20の幅 W_1 、第2空間22の幅 W_2 の関係が、

$$W_2 < W_1 = W_c$$

を満足している。

【0089】

また、ヒータ 80 の先端におけるセンサ素子 12 の上面への投影位置からセンサ素子 12 の先端までの距離を L_a としたとき、

$$20\% < (L_a / W_e) < 50\%$$

を満足している。

【0090】

ヒータ 80 の先端におけるセンサ素子 12 の上面への投影位置が第 1 空間 20 の始端におけるセンサ素子 12 の上面への投影位置よりもガス導入孔 28 寄りに位置している。

【0091】

次に、第 2 の変形例に係るガスセンサ 10 A b は、図 11 A 及び図 11 B に示すように、第 1 の変形例に係るガスセンサ 10 A a とほぼ同様の構成を有するが、以下の点で異なる。

【0092】

即ち、センサ素子 12 の先端部の横幅 W_e とガス導入孔 28 の横幅 W_c の比 (W_c / W_e) が、

$$30\% \leq (W_c / W_e) < 70\%$$

を満足し、かつ、ガス導入孔 28 の横幅 W_c 、第 1 空間 20 の幅 W_1 、第 2 空間 22 の幅 W_2 の関係が、

$$W_c < W_2 < W_1$$

を満足している。

【0093】

また、ヒータ 80 の先端におけるセンサ素子 12 の上面への投影位置からセンサ素子 12 の先端までの距離 L_a は、

$$20\% < (L_a / W_e) < 50\%$$

を満足している。

【0094】

ヒータ 80 の先端におけるセンサ素子 12 の上面への投影位置が第 1 空間 20 の始端におけるセンサ素子 12 の上面への投影位置よりもガス導入孔 28 寄りに位置している。

【0095】

次に、第3の変形例に係るガスセンサ10Acは、図12A及び図12Bに示すように、第1の変形例に係るガスセンサ10Aaとほぼ同様の構成を有するが、以下の点で異なる。

【0096】

即ち、センサ素子12の先端部の横幅Weとガス導入孔28の横幅Wcの比(Wc/We)が、

$$30\% \leq (Wc/We) < 70\%$$

を満足し、かつ、ガス導入孔28の横幅Wc、第1空間20の幅W1、第2空間22の幅W2の関係が、

$$W2 < W1 = Wc$$

を満足している。

【0097】

また、ヒータ80の先端におけるセンサ素子12の上面への投影位置からセンサ素子12の先端までの距離Laが、

$$20\% < (La/We) < 50\%$$

を満足している。

【0098】

更に、ヒータ80の先端におけるセンサ素子12の上面への投影位置と、第1空間20の始端におけるセンサ素子12の上面への投影位置とがほぼ一致している。

【0099】

これら第1～第3の変形例に係るガスセンサ10Aa～10Acにおいても、センサ素子12に発生する応力を緩和することができ、センサ素子12へのクラックなどの発生を抑制することができる。

【0100】

特に、これら第1～第3の変形例に係るガスセンサ10Aa～10Acにおいては、距離Laとセンサ素子12の先端部の幅Weとの比(La/We)を $20\% < La/We < 50\%$ を満足するようにしたので、ヒータ80による熱がガス

導入孔 28 付近まで伝わりにくくなり、被測定ガスの導入に伴う急激な温度変化はほとんど発生しなくなる。その結果、センサ素子 12 に発生する応力を更に緩和することができ、ガスセンサ 10Aa～10Ac の信頼性をより向上させることができる。

【0101】

ところで、第 1 空間 20 に導入された被測定ガスの酸素分圧を所定レベルまで制御する場合、第 1 空間 20 の容積が大きければそれだけ効率がよく、しかも、大容量の被測定ガスの酸素分圧を所定レベルに制御することが可能となる。

【0102】

そこで、第 1 空間 20 の容積を大きくするために、まず、第 1 空間 20 の幅 W1 を大きくすることが考えられるが、この場合、ガスセンサの小型化のためにセンサ素子 12 の横幅が規制されていれば、第 1 空間 20 を区画する側壁の機械的強度が低くなり、該側壁にてクラックが発生するという懸念がある。

【0103】

また、第 1 空間 20 の長さを大きくする手法も考えられるが、第 1 空間 20 の始端をガス導入孔 28 に近づけると、ガス導入孔 28 付近の機械的強度が低くなり、ガス導入孔 28 付近での応力の低減が期待できないおそれがある。

【0104】

しかし、第 3 の変形例に係るガスセンサ 10Ac においては、ヒータ 80 の先端におけるセンサ素子 12 の上面への投影位置と、第 1 空間 20 の始端におけるセンサ素子 12 の上面への投影位置とをほぼ一致させるようにしているため、ガス導入孔 28 付近の応力低減を実現できると共に、第 1 空間 20 の容積の拡大も実現させることができる。

【0105】

ここで、第 2 の実験例を示す。この第 2 の実験例は、比較例 2、実施例 3、実施例 4 及び実施例 5 について、それぞれ 3 つのポイント P1、P2 及び P3（図 3 参照）での時間経過に対する熱ストレスを測定したものである。実験の条件は、上述した第 1 の実験例と同じである。

【0106】

比較例 2 は、図 1 3 A 及び図 1 3 B に示すように、センサ素子 1 2 の先端部の横幅 W_e とガス導入孔の横幅 W_c との比 (W_c/W_e) を 7 0 % とし、かつ、ヒータ 8 0 の先端におけるセンサ素子 1 2 の上面への投影位置からセンサ素子 1 2 の先端までの距離 L_a とセンサ素子 1 2 の幅 W_e との比 (L_a/W_e) を 2 0 % とした場合を示す。

【 0 1 0 7 】

実施例 3 は、上述した第 1 の変形例に係るガスセンサ 1 0 A a と同様の構成を有し、実施例 4 は、上述した第 2 の変形例に係るガスセンサ 1 0 A b と同様の構成を有し、実施例 5 は、上述した第 3 の変形例に係るガスセンサ 1 0 A c と同様の構成を有する。

【 0 1 0 8 】

測定結果を図 1 4 ～図 1 6 に示す。図 1 4、図 1 5 及び図 1 6 は、それぞれポイント P 1、ポイント P 2 及びポイント P 3 における時間経過に対する熱ストレスを測定した結果であり、これらの図 1 4 ～図 1 6 において、比較例 2 の特性を × のプロットで示し、実施例 3 の特性を △ のプロットで示し、実施例 4 の特性を ○ のプロットで示し、実施例 5 の特性を ● のプロットで示す。

【 0 1 0 9 】

測定結果から、ポイント P 1 での熱ストレスは、図 1 4 に示すように、全体的に実施例 3 ～ 5 が、比較例 2 よりも低く、実施例 3 ～ 5 にはほとんど違いはなかった。図 1 5 に示すように、ポイント P 2 でも同様であり、全体的に実施例 3 ～ 5 が、比較例 2 よりも低く、実施例 3 ～ 5 にはほとんど違いはなかった。

【 0 1 1 0 】

ポイント P 3 では、図 1 6 に示すように、全体的に実施例 3 ～ 5 が比較例 2 よりも低いのは、ポイント P 1 と P 2 での結果と同様であるが、実施例 3 ～ 5 のそれぞれについて違いがはっきり現れている。即ち、実施例 3 ～ 5 に限ってみると、全体的に、実施例 5 が最も低く、次いで実施例 4 であり、実施例 3 が最も高くなっている。

【 0 1 1 1 】

上述の第 2 の実験例から、実施例 5 と同様の構成を有する第 3 の変形例に係る

ガスセンサ 10Ac が最も熱ストレスを受けにくい構造であることがわかる。

【0112】

なお、上述した第1の実施の形態に係るガスセンサ 10A（各種変形例 10Aa、10Ab、10Ac を含む）においては、NO_x 濃度の検出に測定用ポンプ手段 74 を用いるようにしたが、図 17 に示す第2の実施の形態に係るガスセンサ 10B のように、第3検出手段 90 を用いるようにしてもよい。

【0113】

この第3検出手段 90 は、検出電極 92 と、基準ガス導入空間 18 内に形成された基準電極 48 と、これら両電極 92 及び 48 間に挟まれた固体電解質層とを有する。この場合、第3検出手段 90 の検出電極 92 と基準電極 48 との間に、該検出電極 92 の周りの雰囲気と基準電極 48 の周りの雰囲気との間の酸素濃度差に応じた起電力（酸素濃淡電池起電力）V2 が発生することとなる。

【0114】

従って、前記検出電極 92 及び基準電極 48 間に発生する起電力（電圧）V2 を電圧計にて測定することにより、検出電極 92 の周りの雰囲気中の酸素分圧（換言すれば、被測定ガス成分（NO_x）の還元又は分解によって発生する酸素によって規定される酸素分圧）が電圧値 V2 として検出される。そして、この起電力 V2 の変化の度合いが、NO_x の濃度を表すことになる。

【0115】

なお、本発明に係るガスセンサは、上述の実施の形態に限らず、本発明の要旨を逸脱することなく、種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【0116】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係るガスセンサによれば、センサ素子内の空間を調整することにより、センサ素子に発生する応力を緩和し、クラックなどの発生を抑制して、信頼性の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

第1の実施の形態に係るガスセンサを示す構成図である。

【図 2】

第 1 の実施の形態に係るガスセンサにおけるガス導入孔の幅とセンサ素子の先端部の幅との関係を示す説明図である。

【図 3】

実験例において、ガスセンサの熱ストレスを測定した 3 つのポイントを示す説明図である。

【図 4】

第 1 の実験例に使用した比較例 1 の構成を一部省略して示す横断面図である。

【図 5】

第 1 の実験例に使用した実施例 1 の構成を一部省略して示す横断面図である。

【図 6】

第 1 の実験例に使用した実施例 2 の構成を一部省略して示す横断面図である。

【図 7】

比較例 1、実施例 1 及び実施例 2 において、ポイント P 1 での熱ストレスの時間経過に伴う変化を示す特性図である。

【図 8】

比較例 1、実施例 1 及び実施例 2 において、ポイント P 2 での熱ストレスの時間経過に伴う変化を示す特性図である。

【図 9】

比較例 1、実施例 1 及び実施例 2 において、ポイント P 3 での熱ストレスの時間経過に伴う変化を示す特性図である。

【図 1 0】

図 1 0 A は、第 1 の実施の形態に係るガスセンサの第 1 の変形例を一部省略して示す横断面図であり、図 1 0 B は、その縦断面図である。

【図 1 1】

図 1 1 A は、第 1 の実施の形態に係るガスセンサの第 2 の変形例を一部省略して示す横断面図であり、図 1 1 B は、その縦断面図である。

【図 1 2】

図 1 2 A は、第 1 の実施の形態に係るガスセンサの第 3 の変形例を一部省略し

て示す横断面図であり、図 12B は、その縦断面図である。

【図 13】

図 13A は、第 2 の実験例で使した比較例 2 を一部省略して示す横断面図であり、図 13B は、その縦断面図である。

【図 14】

比較例 2、実施例 3～5 において、ポイント P1 での熱ストレスの時間経過に伴う変化を示す特性図である。

【図 15】

比較例 2、実施例 3～5 において、ポイント P2 での熱ストレスの時間経過に伴う変化を示す特性図である。

【図 16】

比較例 2、実施例 3～5 において、ポイント P3 での熱ストレスの時間経過に伴う変化を示す特性図である。

【図 17】

第 2 の実施の形態に係るガスセンサを示す構成図である。

【符号の説明】

10A、10Aa～10Ac、10B…ガスセンサ

12…センサ素子

20…第 1 空間

22…第 2 空間

24…緩衝空間

26…目詰まり防止用空間

28…ガス導入孔

30…第 1 拡散律速部

32…第 2 拡散律速部

34…第 4 拡散律速部

44…主ポンプ手段

50…第 1 検出手段

62…補助ポンプ手段

66…第 2 検出手段

72…第 3 拡散律速部

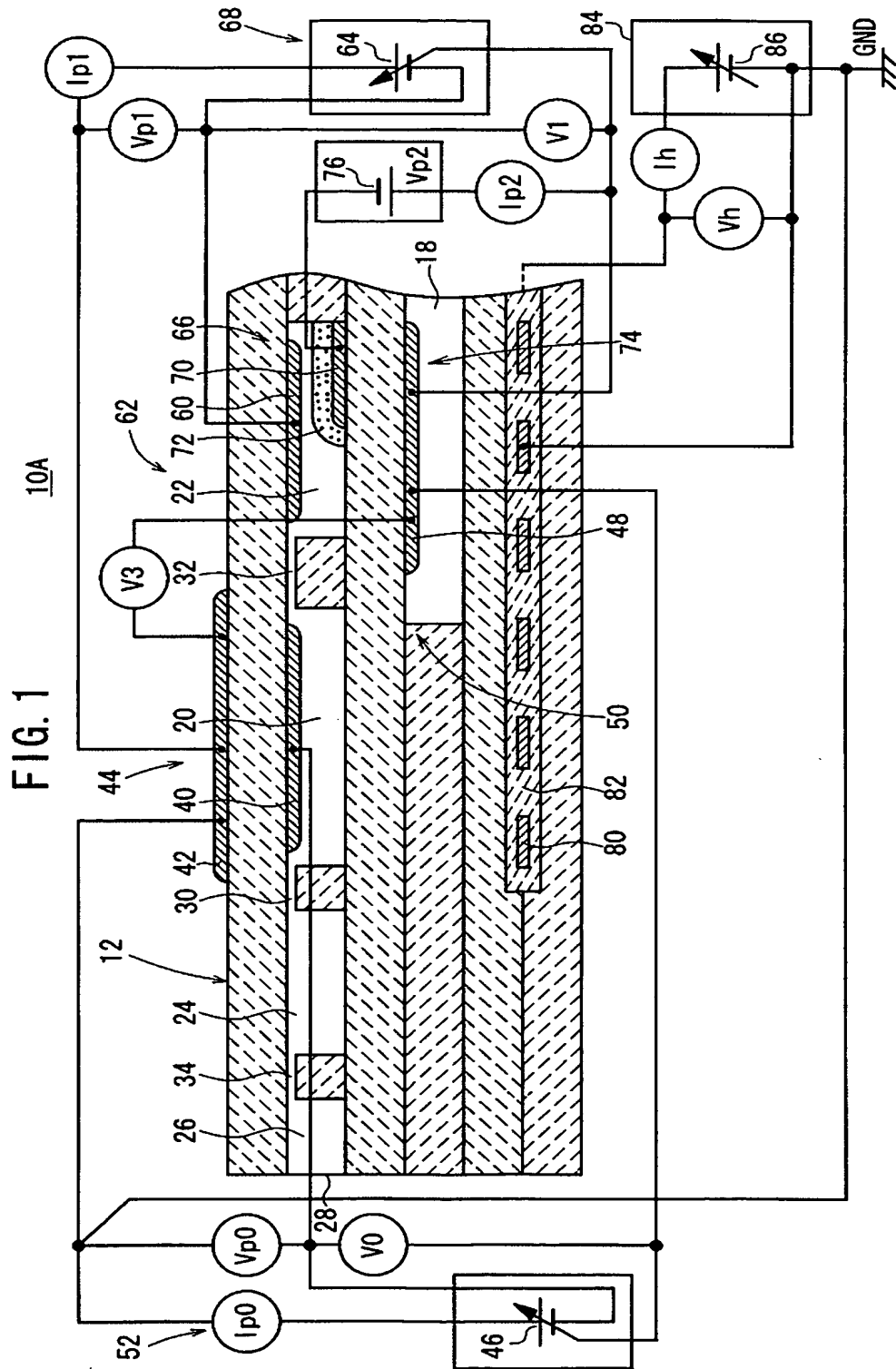
74…測定用ポンプ手段

80…ヒータ

90…第 3 検出手段

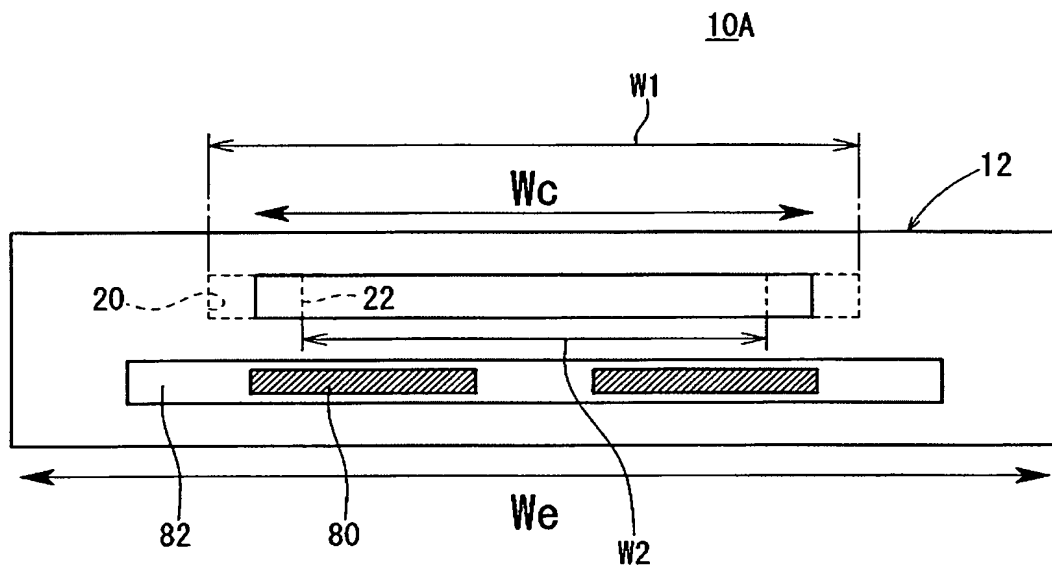
【書類名】 図面

【図 1】



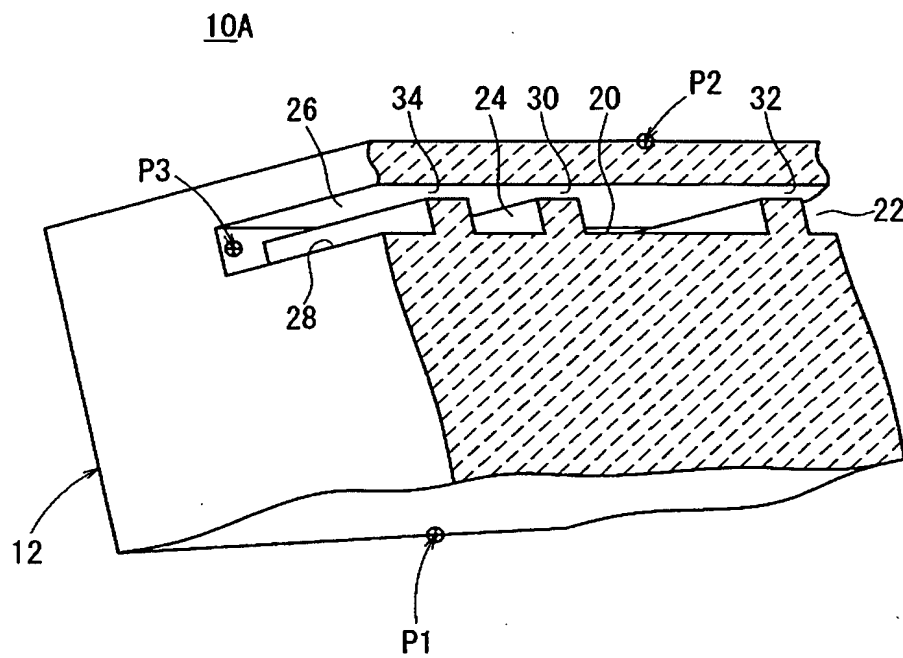
【図 2】

FIG. 2



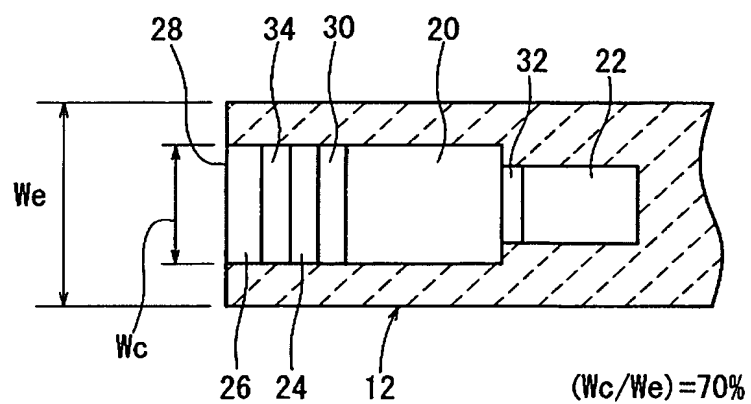
【図 3】

FIG. 3



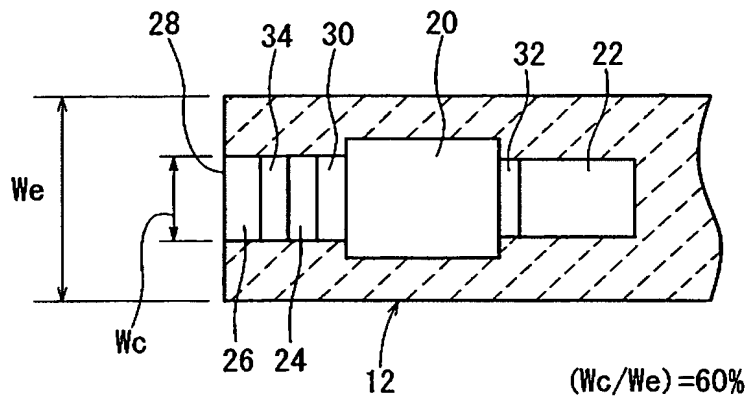
【図 4】

FIG. 4



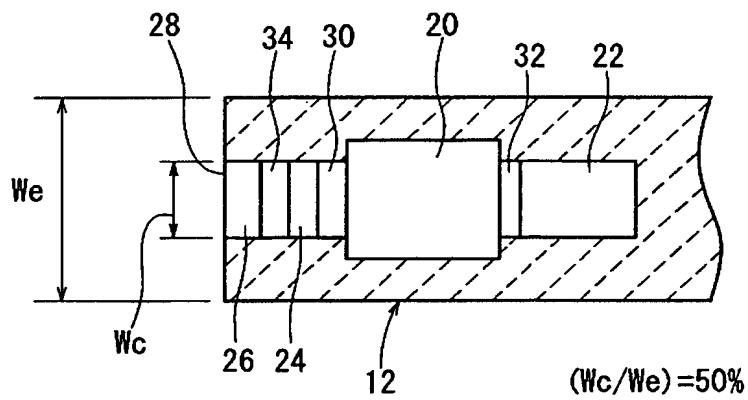
【図 5】

FIG. 5



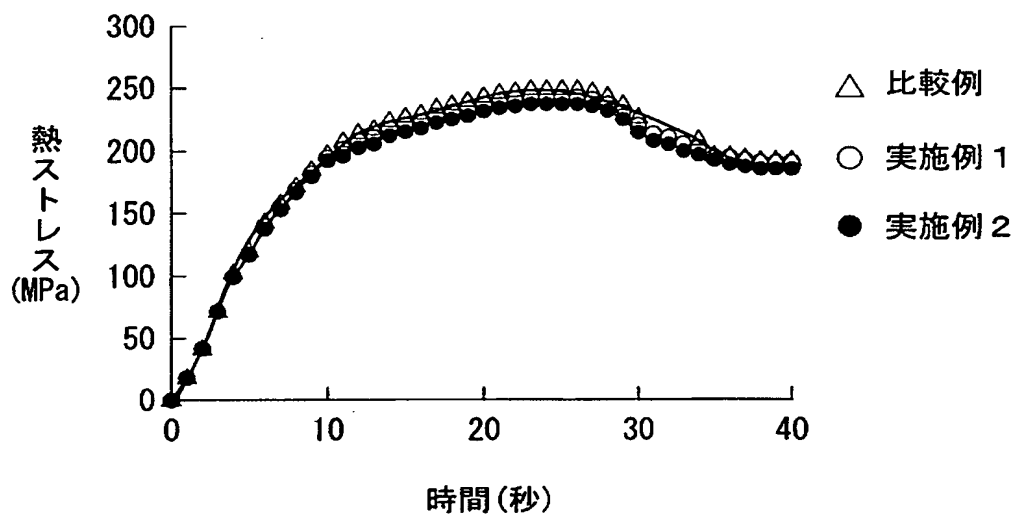
【図 6】

FIG. 6



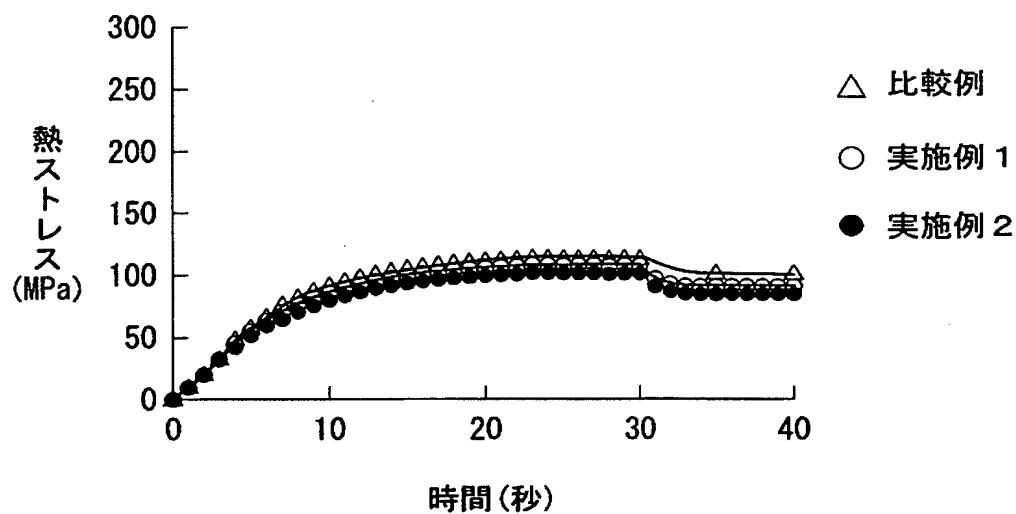
【図 7】

FIG. 7



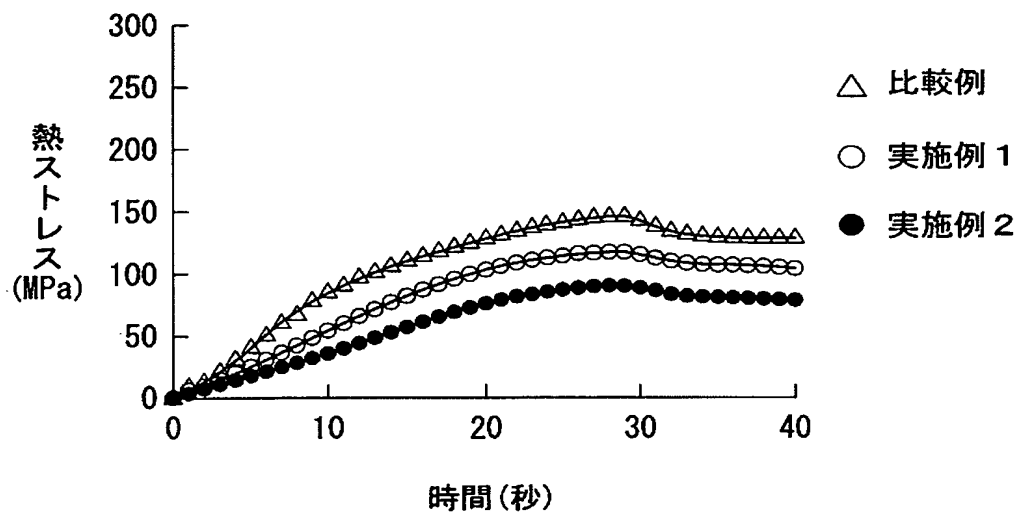
【図 8】

FIG. 8



【図 9】

FIG. 9



【図 10】

FIG. 10A

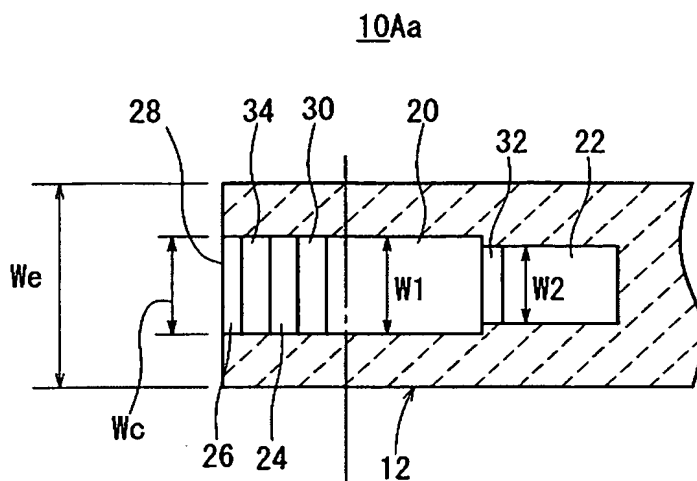
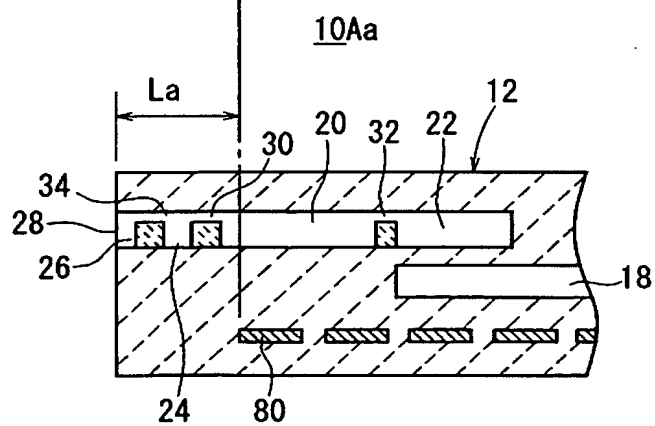


FIG. 10B



【図 11】

FIG. 11A

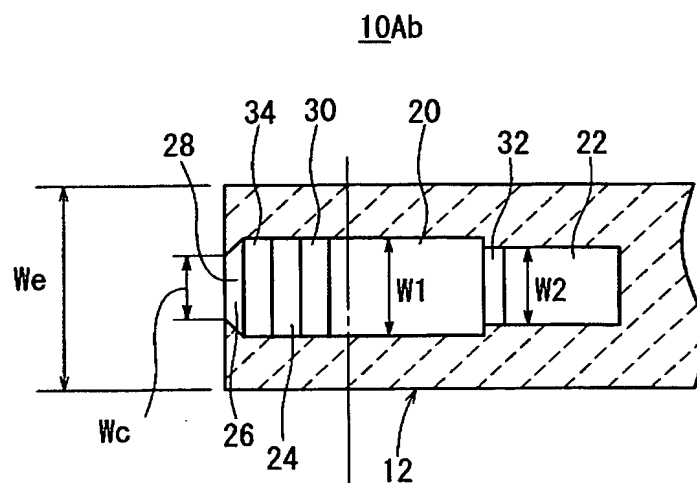
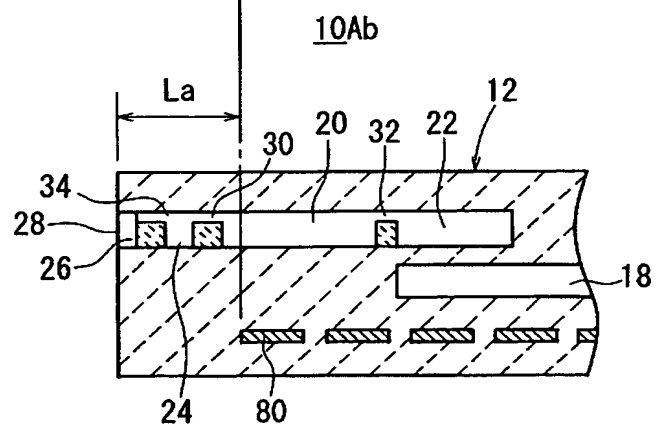


FIG. 11B



【図 12】

FIG. 12A

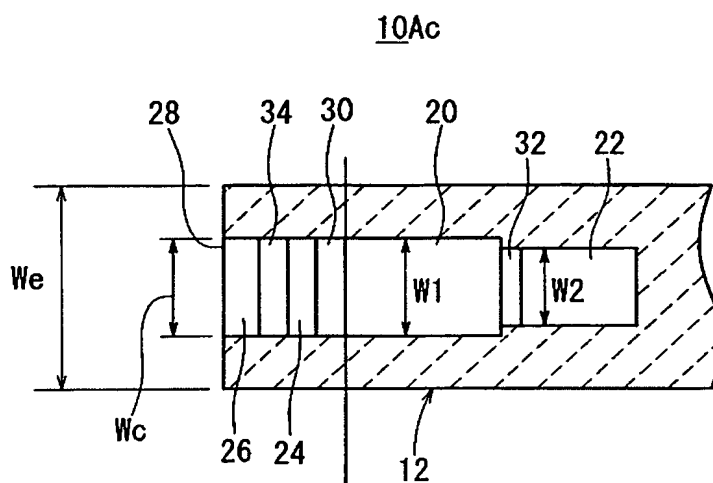
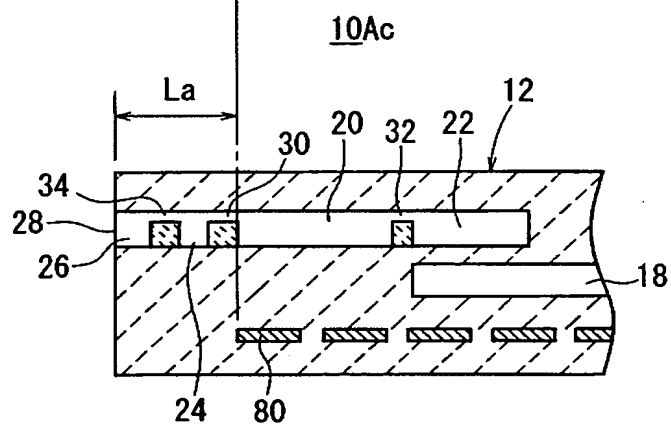
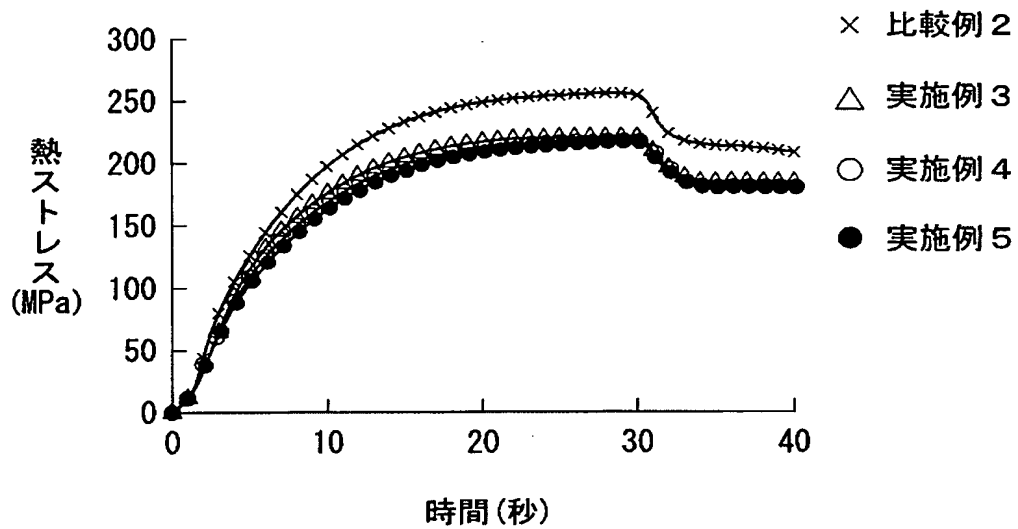


FIG. 12B



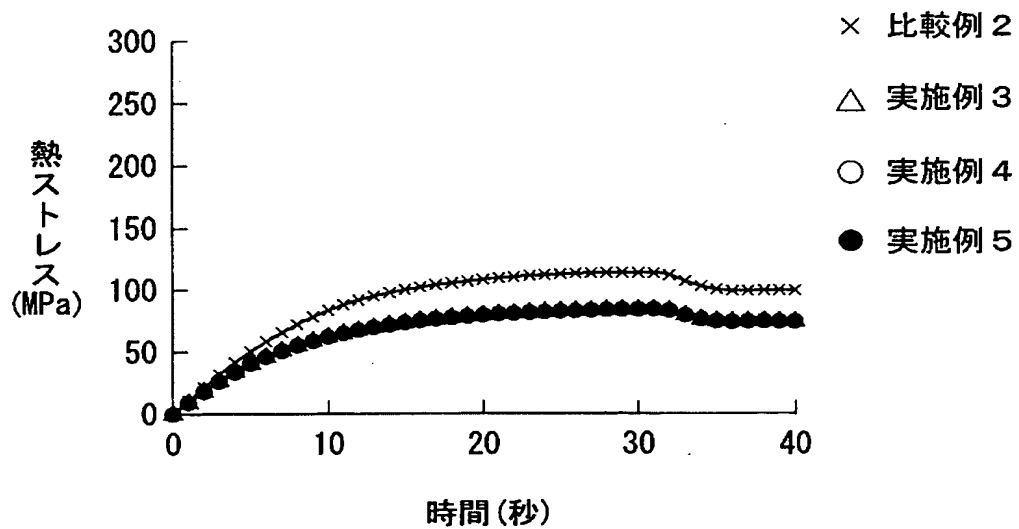
【図 14】

FIG. 14



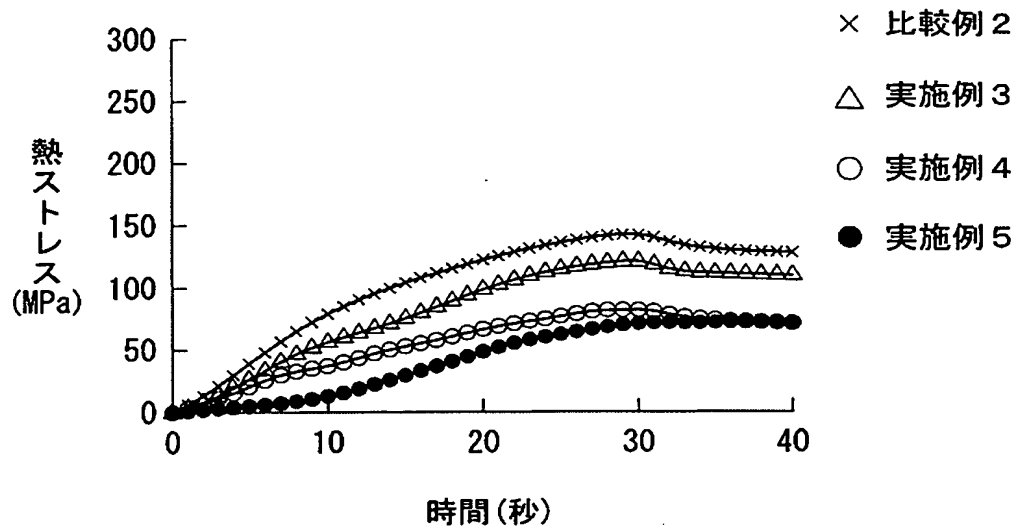
【図 15】

FIG. 15

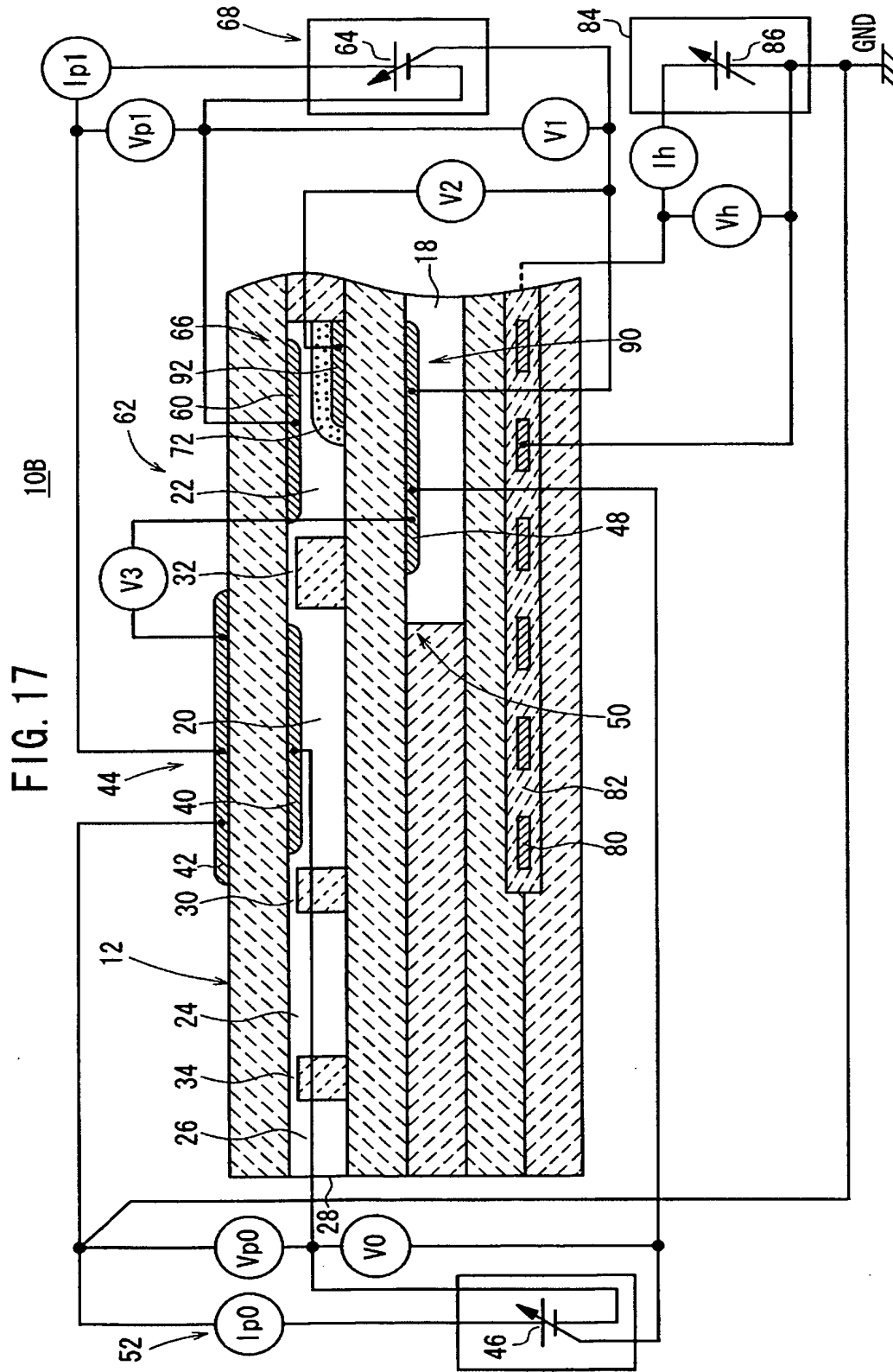


【図 16】

FIG. 16



【図 17】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 センサ素子内の空間を調整することにより、センサ素子に発生する応力を緩和し、クラックなどの発生を抑制して、信頼性の向上を図る。

【解決手段】 ガス導入孔 28 から第 1 拡散律速部 30 を介して被測定ガスが導入される第 1 空間 20 と、該第 1 空間 20 に導入された被測定ガス中の酸素分圧を所定の値に制御する主ポンプ手段 44 と、第 1 空間 20 から第 2 拡散律速部 32 を介して被測定ガスが導入される第 2 空間 22 と、該第 2 空間 22 から第 3 拡散律速部 72 を介して導入された被測定ガス中の NO_x 成分を還元又は分解し、その際に発生する酸素を汲み出し、該酸素の汲み出しによる電流を検出する測定用ポンプ手段 74 とを有するガスセンサ 10A において、センサ素子 12 の先端部の横幅 W_e と、ガス導入孔 28 の横幅 W_c との比 (W_c/W_e) を、30%以上、70%未満とする。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 9 6 6 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 0 6 4]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号
氏 名	日本碍子株式会社